

**Moderne Theoretische Physik III (Einführung in die Theorie der
Kondensierten Materie) SS 2024**

Prof. Dr. A. D. Mirlin

Blatt 2, Abgabe bis 13.05.2024

Dr. Risto Ojajärvi and Dr. Paul Pöpperl

Besprechung 17.05.2024

1. Parameter des Landau-Funktional für den magnetischen Übergang des Heisenberg-Modells in Molekularfeldnäherung

(6 + 6 + 8 + 10 + 10 = 40 Punkte)

Auf dem vorangegangenen Übungsblatt haben wir die kanonische Zustandssumme des Heisenberg-Modells in Molekularfeldnäherung hergeleitet:

$$Z_{\text{mf}} = \exp(-\beta E_0) \left(\frac{\sinh(\beta B_{\text{eff}}(2S+1)/2)}{\sinh(\beta B_{\text{eff}}/2)} \right)^N \quad (1)$$

$$B_{\text{eff}} := 2sJz \quad (2)$$

$$E_0 = s^2 JzN \quad (3)$$

$$s := \langle S_z \rangle \quad (4)$$

Wir haben gesehen, dass sich aus der Selbstkonsistenzgleichung für den Spin-Erwartungswert im isotropen Fall (alle Spin-Erwartungswerte gleich) eine kritische Temperatur ergibt, unterhalb derer Lösungen mit $\langle S_z \rangle > 0$ möglich sind, die überhalb nicht existieren. Beim Unterschreiten der kritischen Temperatur kann also ein Phasenübergang von einer Phase mit ungeordneten Spins in eine geordnete Phase stattfinden.

In der Vorlesung haben Sie die Landau-Theorie kennengelernt, mit der man Phasenübergänge mit wenigen phänomenologischen Parametern beschreibt, ohne die zugrundeliegende mikroskopische Theorie zu kennen.

In dieser Aufgabe wollen wir uns die Landau-theoretische Beschreibung des Übergangs überlegen (Teilaufgaben (a) und (b)), und dann die mikroskopische Theorie nutzen, um die phänomenologischen Parameter, die in diese Beschreibung eingehen, herzuleiten (Teilaufgaben (c) und (d)). In Aufgabe (e) vergleichen wir das mikroskopische Ergebnis mit der Landau-Theorie in der Nähe des Phasenüberganges.

- (a) Welche Eigenschaften muss ein Ordnungsparameter in der Landau-Theorie erfüllen? Und warum? Geben Sie einen Ordnungsparameter für den Phasenübergang aus der Aufgabenstellung an und begründen Sie, warum dieser geeignet ist.

Lösung: Der Ordnungsparameter ist oberhalb der kritischen Temperatur 0 und unterhalb der kritischen Temperatur endlich. Insbesondere ist er klein knapp unterhalb der kritischen Temperatur: Daher kann man das Landau-Funktional in diesem Bereich in Potenzen des Ordnungsparameters entwickeln.

Ein geeigneter Ordnungsparameter für den betrachteten Phasenübergang ist also der Spin-Erwartungswert $\langle S_z \rangle$: In der ungeordneten Phase mitteln sich die zufällig ausgerichteten Spins zu 0. In der geordneten Phase gibt es eine Vorzugsrichtung und $\langle S_z \rangle$ ist endlich. Nahe am Übergang ist das System nur schwach geordnet und das Landau-Funktional kann in $\langle S_z \rangle$ entwickelt werden.

- (b) Schreiben Sie das Landau-Funktional für den betrachteten Phasenübergang in Abwesenheit eines externen Feldes auf und begründen Sie.

Lösung:

$$\mathcal{F}[s] = f_0 + \frac{1}{2}ts^2 + bs^4 \quad (5)$$

In unserer Entwicklung vernachlässigen wir ungerade Potenzen, da wir wissen, dass unser Problem die Symmetrie $s \rightarrow -s$ besitzt. Wir gehen bis zur vierten Ordnung, da wir für eine niedrigere Entwicklung keinen Phasenübergang erhalten können.

- (c) In der Vorlesung haben Sie gelernt, dass die Zustandssumme mit Hilfe des Landau-Funktional \mathcal{F} als

$$Z = \int \mathcal{D}\phi \exp(-\beta\mathcal{F}[\phi]) \quad (6)$$

geschrieben wird, wobei $\mathcal{D}\phi$ ein Funktionalintegral über alle möglichen Konfigurationen des Ordnungsparameters $\phi(\mathbf{r})$ ist. Nehmen Sie an, dass die physikalische Realisierung des Ordnungsparameters am Phasenübergang ortsunabhängig ist, und nutzen Sie die Sattelpunktsnäherung, um einen Zusammenhang zwischen der freien Energie und dem Landau-Funktional herzuleiten.

Lösung:

$$Z = \int \mathcal{D}\phi \exp(-\beta\mathcal{F}[\phi]) \quad (7)$$

$$\approx \exp(-\beta f(\phi_s)) \quad (8)$$

$$f(\phi_s) := \mathcal{F}[\phi]|_{\phi=\phi_s} \quad (9)$$

Hier haben wir die Sattelpunktsnäherung genutzt, um die Exponentialfunktion an der Stelle des Maximums des Exponenten auszuwerten. f ist also jetzt kein Funktional des Ordnungsparameters mehr, sondern eine Funktion des physikalisch realisierten (konstant angenommenen) Ordnungsparameters. Wir finden die freie Energie

$$F = -\frac{1}{\beta} \log(Z) \quad (10)$$

$$= f. \quad (11)$$

- (d) Da wir für den Phasenübergang aus der Aufgabenstellung eine mikroskopische Theorie (in Molekularfeldnäherung) lösen können, können wir die Parameter des Funktional in dieser Näherung mit Hilfe der Relation aus der letzten Teilaufgabe herleiten. Bestimmen Sie die Parameter des Landau-Funktional in den gegebenen Näherungen.

Lösung: In der vorangegangenen Teilaufgabe haben wir gesehen, dass die freie Energie in Sattelpunktsnäherung die gleiche Form hat wie das Landau-Funktional. Daher können wir die Freie Energie aus der Molekularfeldnäherung nahe des Phasenübergangs für kleine $s := \langle S_z \rangle$ entwickeln, und dann durch Vergleich mit dem Landau-Funktional die Parameter bestimmen.

Freie Energie in MF-Näherung:

$$F(s) = -\frac{1}{\beta} \left\{ -\beta E_0 + N \log \left[\sinh \left(\beta B_{\text{eff}}(s) \frac{2S+1}{2} \right) \right] - N \log \left[\sinh \left(\frac{\beta B_{\text{eff}}(s)}{2} \right) \right] \right\} \quad (12)$$

In der Nähe des Phasenübergangs ist s klein und wir entwickeln bis zur vierten Ordnung:

$$F(s) \approx \frac{N}{\beta} \log\left(\frac{1}{1+2S}\right) + s^2 N J z \left(1 - \frac{2}{3} J z S(1+S)\beta\right) \quad (13)$$

$$+ s^4 \frac{2}{45} J^4 N S(1+S) \left[1 + 2S(1+S)\right] z^4 \beta^3. \quad (14)$$

Beachten Sie, dass das nicht das Landau-Funktional ist, sondern die genäherte freie Energie. Beim Koeffizientenvergleich machen wir uns lediglich zunutze, dass die Funktionale Form dieser beiden Größen in Sattelpunktnäherung gleich ist. Nebenbei bemerken wir, dass tatsächlich ungerade Terme in s wegfallen, wie wir es vorhergesagt haben. Wir finden also

$$f_0 = \frac{N}{\beta} \log\left(\frac{1}{1+2S}\right) \quad (15)$$

$$\frac{t}{2} = N J z \left(1 - \frac{2}{3} J z S(1+S)\beta\right) \quad (16)$$

$$b = \frac{2}{45} J^4 N S(1+S) \left[1 + 2S(1+S)\right] z^4 \beta^3 \quad (17)$$

- (e) Zeigen Sie, dass die Temperaturabhängigkeit des Landau-Funktional nahe des Übergangs analog zur Vorlesung ist. *Hinweis: Entwickeln Sie die Koeffizienten für $T \approx T_c$.*

Lösung: Nahe der kritischen Temperatur können wir die Faktoren f_0 , t und b jeweils bis zur niedrigsten nichtverschwindenden Ordnung in $T - T_c$ entwickeln. Wir wissen vom letzten Blatt, dass

$$T_c = \frac{2JzS(S+1)}{3k_B}, \quad (18)$$

also

$$f_0 = \frac{N}{\beta_c} \log\left(\frac{1}{1+2S}\right) + \mathcal{O}(T - T_c) \quad (19)$$

$$\frac{t}{2} = N J z \left(1 - \frac{2}{3} J z S(1+S)\beta\right) = N J z \frac{T - T_c}{T_c} + \mathcal{O}((T - T_c)^2) \quad (20)$$

$$b = \frac{2}{45} J^4 N S(1+S) \left[1 + 2S(1+S)\right] z^4 \beta_c^3 + \mathcal{O}(T - T_c). \quad (21)$$

Nahe des Phasenübergangs ist also nur t temperaturabhängig, analog zur Vorlesung.

2. Landau-Theorie mit φ^3 -Term (10 + 5 + 15 = 30 Punkte)

Betrachten Sie eine Landau-Theorie mit dem folgendem Freie-Energie-Funktional f :

$$f[\varphi] = \frac{1}{2}(\nabla\varphi)^2 + \frac{t}{2}\varphi^2 - \frac{b}{3}\varphi^3 + \frac{c}{4}\varphi^4, \quad (22)$$

mit $t = a(T - T^*)$ und $a, b, c > 0$. Wie in der Vorlesungen besprochen, sind solche φ^3 -Termen nicht erlaubt für das Ising- oder Heisenberg-Modell, aufgrund von Symmetrie. In Systemen in denen diese Symmetrie explizit gebrochen ist, z.B. in manchen Flüssigkristallen, muss man jedoch ungerade Terme betrachten.

- (a) Berechnen Sie die Minima φ_{\min} von $f[\varphi]$ in Abhängigkeit der Parameter. Finden Sie in jedem qualitativ unterschiedlichen Fall heraus, welche Minima lokal / global sind. Fertigen Sie Skizzen von $f[\varphi]$ für die unterschiedlichen Fälle an und beschreiben Sie jeweils ob eine geordnete oder ungeordnete Phase vorliegt.

Lösung:

Das Funktional wird von konstantem φ minimiert. Dann ist $(\nabla\varphi)^2 = 0$. Wir finden lokale Extrema φ_{ex} , indem wir ableiten:

$$t\varphi_{\text{ex}} - b\varphi_{\text{ex}}^2 + c\varphi_{\text{ex}}^3 \stackrel{!}{=} 0 \quad (23)$$

also

$$\varphi_1 = 0 \quad (24)$$

$$\varphi_{2,3} = \frac{b \mp \sqrt{b^2 - 4ct}}{2c}, \quad (25)$$

wobei 2 zum $-$ und 3 zum $+$ gehöre.

Wenn $t < 0$, also $T < T^*$, dann ist $\varphi_2 < 0$ und $\varphi_3 > 0$. Da $f(\pm x) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} \infty$ sind also $\varphi_2, \varphi_1, \varphi_3$ Minimum, Maximum, Minimum. Daher ist das globale Minimum entweder bei $\varphi_2 \neq 0$ oder bei $\varphi_3 \neq 0$ und wir befinden uns folglich in der geordneten Phase.

Bei $T = T^*$ gibt es einen Sattelpunkt bei $\varphi_0 = 0$ $\left(\frac{\partial^2 f(\varphi)}{\partial \varphi^2} \Big|_{\varphi=0, T=T^*} = 0 \right)$ und ein Minimum bei $\varphi_3 = b/(2c)$, diese Temperatur liegt also auch innerhalb der geordneten Phase.

Wenn wir größere Temperaturen $T > T^*$, aber $b^2 > 4ct$ betrachten, dann gibt es immernoch 3 reelle lokale Extrema, wobei $\varphi_1 < \varphi_2 < \varphi_3$. Da $f(\pm x) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} \infty$ müssen es wieder in dieser Reihenfolge Minimum, Maximum und Minimum sein. φ_1 ist also nun ein Minimum. Welches der beiden Minima

$$\varphi_1 = 0 \quad (26)$$

$$\varphi_3 = \frac{b + \sqrt{b^2 - 4ct}}{2c} \quad (27)$$

global ist hängt von den Parametern ab. Wenn φ_3 das globale Minimum ist sind wir in der geordneten Phase (also unterhalb der kritischen Temperatur), da der Ordnungsparameter einen endlichen Wert annimmt. Wenn $f(\varphi_3) > 0 = f(\varphi_1)$ befinden wir uns in der ungeordneten Phase und daher überhalb der kritischen Temperatur.

Schließlich, wenn $4ct > b^2$ gibt es nur ein reelles Extremum (φ_1). Hierbei handelt es sich um ein globales Minimum, da $f(0) = 0$ und $f(\pm x) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} \infty$. Diese Parameter korrespondieren zur ungeordneten Phase (Ordnungsparameter gleich 0).

In Abbildung 1 sind die letzten drei Fälle dargestellt.

- (b) Für welches $T = T_c$ wird die geordnete Phase instabil?

Lösung:

Die geordnete Phase wird instabil, wenn $f(\varphi_3)$ von unten 0 überschreitet. Um die entsprechende Temperatur zu finden vergleichen wir die Werte von f nach Einset-

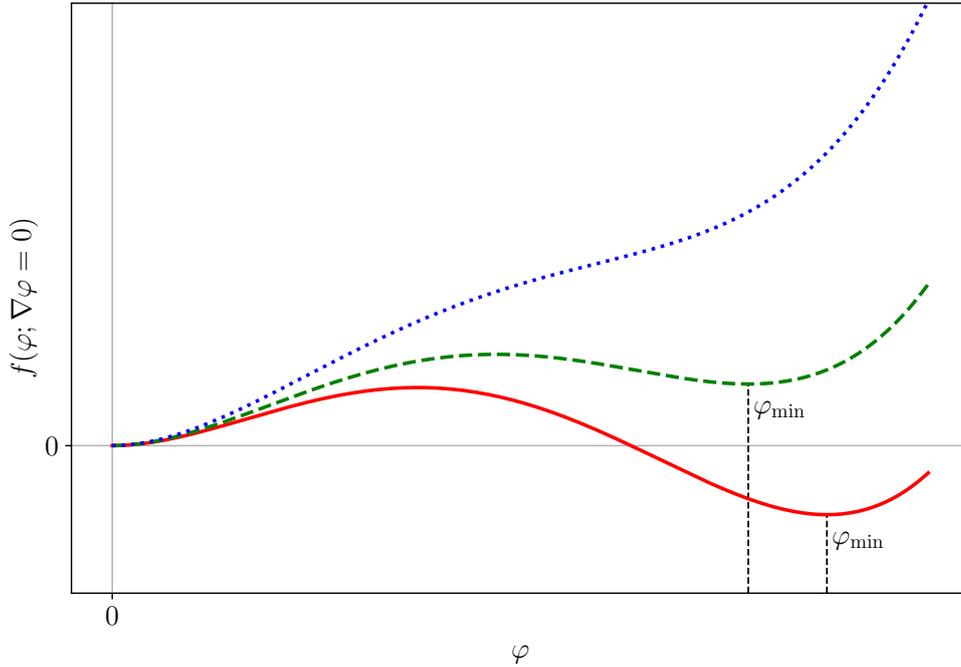


Figure 1: Skizze von $f(\varphi)$ in drei Fällen. Rote Linie: $T < T_c$, mit T knapp unterhalb T_c . Das Minimum $f(\varphi_{\min}) < 0$ ist ein globales Minimum. Grüne gestrichelte Linie: $T > T_c$, mit T knapp oberhalb T_c . Das Minimum bei $f(\varphi_{\min}) > 0$ ist nur ein lokales Minimum, gehörend zu einer metastabilen Phase. Blaue gepunktete Linie: $T \gg T_c$. Das lokale Minimum ist verschwunden, nur das globale Minimum bei $\varphi = 0$ bleibt übrig.

zen.

$$f(\varphi_1) > f(\varphi_3) \quad (28)$$

$$\Rightarrow 0 > f(\varphi_3) \quad (29)$$

$$\Rightarrow 0 > -\frac{(\sqrt{b^2 - 4ct} + b)^2 (b(\sqrt{b^2 - 4ct} + b) - 6ct)}{96c^3} \quad (30)$$

$$\Rightarrow b(\sqrt{b^2 - 4ct} + b) - 6ct > 0 \quad (31)$$

Diese Bedingung ist immer erfüllt für $T \leq T_c$. Wir suchen aber die höchste Temperatur für die φ_1 kein globales Minimum ist. Daraus ergibt sich $t \leq \frac{2b^2}{9c}$ und wir finden die kritische Temperatur

$$T_c = T^* + \frac{2b^2}{9ac}. \quad (32)$$

- (c) Bestimmen Sie die Entropie S in der Nähe von T_c . Betrachten Sie insbesondere die Fälle $\lim_{\epsilon \rightarrow 0} S(T = T_c \pm \epsilon)$. Was ist die Ordnung des Phasenübergangs?

Lösung: Die Entropie ist gegeben durch

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T}, \quad (33)$$

wobei G die Freie Enthalpie ist. Auch gilt, dass:

$$Z = \int \mathcal{D}\varphi e^{-\beta \mathcal{F}[\varphi]}, \quad (34)$$

wobei $\mathcal{F} = Vf$ (mit dem Volumen V), weil φ unabhängig ist von räumlichen Koordinaten.

Im thermodynamischen Limit benutzen wir die Sattelpunktnäherung (siehe Vorlesungen / erste Aufgabe), so dass $\mathcal{F}|_{\phi_{\min}} \approx G$. Damit bekommen wir:

$$S = 0 \quad T > T_c, \quad (35)$$

$$= \frac{-Va \left(b + \sqrt{4ac(T^* - T) + b^2} \right)^2}{4c^2} \quad T < T_c. \quad (36)$$

Hier gibt es eine Diskontinuität bei $T = T_c$:

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} S(T_c - \epsilon) = -\frac{4Vab^2}{9c^2} \quad (37)$$

Damit ist der Phasenübergang von erster Ordnung. Notiz: die Entropie ist negativ für $T < T_c$. Das bedeutet, dass die Freie-Energiedichte noch einen implizit vernachlässigten Beitrag haben muss, welcher unabhängig ist von φ und explizit abhängt von der Temperatur.

3. Allgemeine Gasgleichung aus Prinzipien der Statistischen Physik (Wiederholungsaufgabe zu Mod. Theo. II)

(5+5+5+5+5+5=30 Punkte)

In dieser Übung leiten wir die allgemeine Gasgleichung $PV = nRT$ eines idealen Gases her. Der Ausgangspunkt ist die (klassische) Hamilton-Funktion H eines Gases mit N Teilchen in einem Potentialtopf mit Volumen V und totaler Energie $E = H(\{\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N\})$, welche nicht miteinander wechselwirken:

$$H(\{\vec{p}_i\}, \{\vec{q}_i\}) := H(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N; \vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N) = \sum_{i=1}^N \frac{(\vec{p}_i)^2}{2m} + \mathcal{V}(\{q_i\}), \quad (38)$$

mit der Masse eines Teilchens m und Impulsen \vec{p}_i und Orten \vec{q}_i . Das Potential $\mathcal{V}(\{q_i\})$ ist ausserhalb eines Volumens V unendlich und innerhalb des Volumens 0. (Unendlich hoher Potentialtopf).

Hinweis: Zur Lösung dieser Aufgabe sind d -dimensionale Kugelkoordinaten hilfreich:

$$x_1 = r \cos \varphi_1 \quad (39)$$

$$x_2 = r \sin \varphi_1 \cos \varphi_2 \quad (40)$$

$$\vdots \quad (41)$$

$$x_{d-1} = r \sin \varphi_1 \dots \sin \varphi_{d-2} \cos \varphi_{d-1} \quad (42)$$

$$x_d = r \sin \varphi_1 \dots \sin \varphi_{d-2} \sin \varphi_{d-1} \quad (43)$$

Dabei ist $r^2 = \sum_{i=1}^d x_i^2$ und φ_i sind Winkelvariablen. Die Funktionaldeterminante bei

Transformation von kartesischen Koordinaten zu Kugelkoordinaten hat die Form $r^{n-1} F(\varphi_1, \dots, \varphi_{d-1})$. Es gilt

$$F_d := \int d\varphi_1 \dots \int d\varphi_{d-1} F(\varphi_1, \dots, \varphi_{d-1}) = 2\pi^{d/2} / \Gamma(d/2) \quad (44)$$

wobei $\Gamma(n) = (n-1)!$ die Gammafunktion ist.

(a) Welche Ensemble benutzen wir hier?

Lösung: N, V, E sind konstant \implies Das mikrokanonische Ensemble ist angemessen.

(b) Zeigen Sie, dass das für das Gas zur Verfügung stehende Phasenraumvolumen $\Omega(E, V, N)$ gegeben ist durch:

$$\Omega(E, V, N) = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{V^N (2\pi m E)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2 + 1)}. \quad (45)$$

Lösung: Für das zur Verfügung stehende Phasenraumvolumen im Mikrokanonischen Ensemble gilt laut Vorlesung

$$\Omega(E, V, N) = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int d\vec{q}_1 \cdots \int d\vec{q}_N \int d\vec{p}_1 \cdots \int d\vec{p}_N \Theta(E - H(\{\vec{p}_i\}, \{\vec{q}_i\})) \quad (46)$$

Das Potential \mathcal{V} Schränkt das Integrationsgebiet der Positionen auf das Volumen V ein, innerhalb dessen es 0 ist:

$$\Omega(E, V, N) = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int_V d\vec{q}_1 \cdots \int_V d\vec{q}_N \int d\vec{p}_1 \cdots \int d\vec{p}_N \Theta(E - \tilde{H}(\{\vec{p}_i\})) \quad (47)$$

hierbei haben wir $\tilde{H}(\{\vec{p}_i\}) := \sum_{i=1}^N \frac{(\vec{p}_i)^2}{2m}$ eingeführt. Wir erhalten

$$\Omega(E, V, N) = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} V^N \int d\vec{p}_1 \cdots \int d\vec{p}_N \Theta(E - \tilde{H}(\{\vec{p}_i\})) \quad (48)$$

$$= \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} V^N \int d\vec{p}_1 \cdots \int d\vec{p}_N \Theta \left[E - \sum_{i=1}^N \frac{(\vec{p}_i)^2}{2m} \right] \quad (49)$$

$$= \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} [(2m)^{3/2} V]^N \int d\vec{p}_1 \cdots \int d\vec{p}_N \Theta \left[E - \sum_{i=1}^N (\vec{p}_i)^2 \right]. \quad (50)$$

Die Theta-Funktion schränkt die Integration auf eine $3N$ -dimensionale Kugel mit Radius \sqrt{E} ein. Wir transformieren zu Kugelkoordinaten (unser Wissen aus der ersten Teilaufgabe nutzend):

$$\Omega(E, V, N) = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} [(2m)^{3/2} V]^N F_{3N} \int_0^{\sqrt{E}} dr r^{3N-1} \quad (51)$$

$$= \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{[(2m)^{3/2} V E^{3/2}]^N F_{3N}}{3N} \quad (52)$$

$$= \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{2\pi^{3N/2} [(2m)^{3/2} V E^{3/2}]^N}{3N\Gamma(3N/2)} \quad (53)$$

$$= \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{V^N (\pi(2m)E)^{3N/2}}{\Gamma[(3N/2) + 1]}. \quad (54)$$

(c) Bestimmen Sie die Entropie S im Limit dass N, V groß sind. Die "Zahl" von Zuständen mit Energie in einem schmalen Fenster der Breite ΔE ist $\mathcal{N}(E, V, N) := \frac{\partial \Omega(E, V, N)}{\partial E} \Delta E$, und für die Entropie gilt:

$$S(E, V, N) := k_B \ln \left(\mathcal{N}(E, V, N) \right) \quad (55)$$

$$\rightarrow k_B \ln \left(\Omega(E, V, N) \right) \quad (56)$$

mit der Boltzmann-Konstanten k_B . Die letzte Gleichheit gilt für große Teilchenzahlen (siehe Skript).

Hinweis: benutzen Sie die Stirling-Formel.

Lösung: Mit dem Resultat von Teil b) bekommen wir:

$$S = k_B \ln \left(\frac{V^N (2\pi m E)^{3N/2}}{N! h^{3N} \Gamma(3N/2 + 1)} \right). \quad (57)$$

Mit der Stirling-Formel finden wir, dass:

$$\ln N! \approx N \ln N - N \quad \text{und} \quad \Gamma(3N/2 + 1) = (3N/2)! \approx \left(\frac{3N}{2e} \right)^{3N/2}. \quad (58)$$

Also:

$$S = \frac{3Nk_B}{2} + Nk_B \ln \left[V \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right] + Nk_B - Nk_B \ln N. \quad (59)$$

Die zwei letzte Termen haben ihren Ursprung in dem Faktor $N!$. Dieser Faktor kommt von der nicht-Unterscheidbarkeit der Teilchen. Damit ist das Resultat genau die Sackur-Tetrode-Gleichung für ein einatomiges Gas:

$$S = \frac{5Nk_B}{2} + Nk_B \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right]. \quad (60)$$

Wir haben implizit angenommen, dass das Gas einatomig ist im Hamiltonian.

- (d) Anhand dieser Aufgabe, geben Sie eine physikalische Interpretation der Entropie $S(E, V, N)$ an. Erklären Sie auch, wofür der Faktor $1/N!$ in Ω gut war. Anhand Ihrer Interpretation, welches Verhalten der Entropie erwarten Sie bei verschwindender Energie, $E \rightarrow 0$ (hier und im Allgemeinen)? Stimmt Ihre Erwartung mit dem Ergebnis $S(E \rightarrow 0)$ überein (falls Sie die vorangegangene Aufgabe nicht gelöst haben, können Sie $S(E, V, N)$ auch nachschlagen)? Warum (nicht)?

Lösung: $S(E, V, N)$ misst die "Anzahl" der Zustände, die für das System zur Verfügung stehen, gegeben Energie, Volumen und Teilchenzahl des Systems. Diese Zustände liegen (klassisch) auf einer Oberfläche im Phasenraum, die durch die Bedingung $H(\{\vec{q}_i\}, \{\vec{p}_i\}) = E$ eingeschränkt wird:

$$\frac{\partial \Omega(E, V, N)}{\partial E} = 1/(N! h^{3N}) \int d\vec{q}_1 \dots d\vec{q}_N \int d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N \delta(E - H(\{\vec{q}_i\}, \{\vec{p}_i\})) \quad (61)$$

Da es nicht möglich ist, die einzelnen Teilchen zu unterscheiden, reicht es nicht aus, alle möglichen Impuls- und Ortskoordinaten der Teilchen aufzuintegrieren: Jeder mögliche Zustand des Systems, vollständig spezifiziert durch N Impulse und N Orte, ist in unserer Integration $N!$ mal vertreten. Daher müssen wir durch $N!$ teilen.

Wenn die Energie gegen 0 geht, stehen dem System nurnoch die Zustände niedrigster Energie zur Verfügung. Wenn es genau einen Grundzustand gibt, geht die Entropie gegen 0, ansonsten gibt sie die Anzahl der (entarteten) Grundzustände an.

Eine naive klassische Betrachtung des idealen Gases suggeriert, dass es viele Zustände niedrigster Energie gibt: Alle Impulse müssen 0 sein, alle Positionen sind aber innerhalb des Volumens frei wählbar. Da die Entropie auch für endliche Energie endlich ist, erwarten wir ein positives, endliches Ergebnis. Die Entropie geht

aber laut Rechnung gegen $-\infty$. Die Rechnung gibt unsere Erwartung einer positiven Entropie nicht wieder, da die Impulsintegration auf den Punkt eingeschränkt ist, bei dem alle Impulse 0 sind, und die Integration über den einzelnen Punkt zu einem verschwindenden Ergebnis führt. (Diese Überlegungen sind unabhängig von der Tatsache, dass bei niedriger Temperatur kein echtes Gas mehr als ideal angenommen werden kann).

- (e) Bestimmen Sie $U(S, V, N)$ aus dem Ergebnis von Teil (c). Bestimmen Sie dann $T(S, V, N)$ und $P(S, V, N)$. Finden Sie daraus die Entropie $S(T, V, N)$. Leiten Sie die ideale Gasgleichung her, indem Sie $P(T, V, N)$ durch Einsetzen ermitteln.

Lösung:

Mit Mathematica: Wir invertieren zunächst die Gleichung für die Entropie als Funktion von innerer Energie U (gleich Energie E), Volumen und Teilchenzahl $S(U, V, N)$ (die wir in Teilaufgabe (c) gefunden haben), um die innere Energie $U(S, V, N)$ zu finden:

$$U(S, V, N) = \frac{3h^2 N^{5/3} e^{\frac{2S}{3k_B N} - \frac{5}{3}}}{4\pi m V^{2/3}} \quad (62)$$

. Damit können wir die Temperatur $T(S, V, N)$ und den Druck $P(S, V, N)$ bestimmen:

$$T(S, V, N) = \frac{\partial U(S, V, N)}{\partial S} = \frac{h^2 N^{2/3} e^{\frac{2S}{3k_B N} - \frac{5}{3}}}{2\pi k_B m V^{2/3}}, \quad (63)$$

$$P(S, V, N) = -\frac{\partial U(S, V, N)}{\partial V} = \frac{h^2 N^{5/3} e^{\frac{2S}{3k_B N} - \frac{5}{3}}}{2\pi m V^{5/3}}. \quad (64)$$

Durch Invertieren von $T(S, V, N)$ ergibt sich die Entropie $S(T, V, N)$:

$$S(T, V, N) = -\frac{1}{2}k_B N \left(3 \log \left(\frac{h^2 N^{2/3}}{2\pi k_B m T V^{2/3}} \right) - 5 \right) \quad (65)$$

und durch Einsetzen von $S(T, V, N)$ in $P(S, V, N)$ schließlich $P(T, V, N)$:

$$P(T, V, N) = P(S(T, V, N), V, N) = \frac{k_B N T}{V}. \quad (66)$$

- (f) Bestimmen Sie die innere Energie als Funktion von Temperatur, Volumen und Teilchenzahl.

Lösung: Wir nutzen die Ergebnisse aus der vorangegangenen Teilaufgabe:

$$U(T, V, N) = U(S(T, V, N), V, N) = \frac{3k_B N T}{2}. \quad (67)$$